

Translation of Patent Kokai Hei7-18016 (4)

[Scope of claim]

[claim 1] A novel chlorinated syndiotactic polypropylene (abbreviated CI-SPP) obtained by chlorinating a syndiotactic polypropylene (abbreviated SPP).

[claim 2] Adhesives of their main ingredient being CI-SP having the chlorine content of 5~50 weight %.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18016

④

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/20
C 0 9 J 123/28

識別記号

M G S
J C M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-189297

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000222554

東洋化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 西岡 哲二

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工
業株式会社化成成品研究所内

(72) 発明者 刀根 伸吾

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工
業株式会社化成成品研究所内

(74) 代理人 弁理士 水田 一孝

最終頁に続く

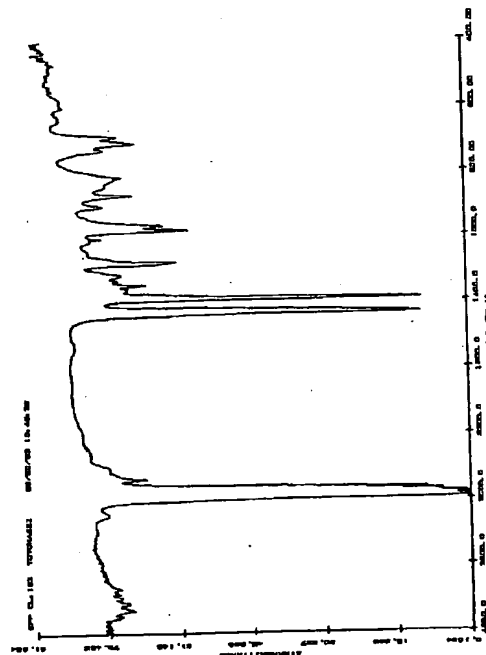
(54) 【発明の名称】 塩素化シンジオタクチックポリプロピレンと該塩素化シンジオタクチックポリプロピレンを使用した接着剤類

(57) 【要約】

【目的】 新規なC1-SPPの提供並びにC1-SPPを使用する接着剤類。

【構成】 SPPを塩素化することによつて得られた新規なC1-SPP並びに塩素含有量5～50重量%のC1-SPPを主成分とする接着剤類。

【効果】 本発明者によつて始めて新規なC1-SPPが製造され、得られたC1-SPPは従来のC1-IPPに比較して融点、ガラス転移点及び溶剤に対する溶解性が大であるため、C1-IPPでは不可能であつた低塩素化物が有機溶剤に対する優れた溶解性を示し、そのためC1-SPPのみで被接着類に対して種々な加工を加えることなしに強力なヒートシール性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチックポリプロピレン（SPPと略称）を塩素化することによって得られた新規な塩素化シンジオタクチックポリプロピレン（C1-SPPと略称）

【請求項2】 塩素含有量5～50重量%のC1-SPPを主成分とする接着剤類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリオレフィン系素材に10 における接着剤、接着における下塗材、塗料のビヒクル、コーティング剤、印刷インキのバインダー等（以下接着剤類と略称）に有効に使用される新規なシンジオタクチックポリプロピレン（以下SPPと略称）の塩素化物（C1-SPPと略称）並びにポリオレフィン系素材等に使用されるC1-SPPを主成分とする接着剤類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は比較的安価であり、しかも耐薬品性、耐熱性、耐水性等の物性が非常に優れていることから広い分野に使用されている。特にポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等、ポリオレフィンフィルムの需要増加は顕著である。それ故にそれらについての接着剤類の開発やヒートシール性の改善の研究が盛んに行われている。しかしながらポリオレフィン系樹脂はそれ自身では無極性、あるいは低極性であることから、塗装や接着が困難であるという欠点を有している。この欠点を改善するため従来はポリオレフィンフィルムの表面を薬剤等で化学的に処理したり、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理等で表面酸化処理する等の種々な方法が行われている。しかしながらこれらの方法はすべてポリオレフィンフィルムの表面処理のための特別な装置と人手が必要であり、しかも充分満足すべき効果が得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のポリオレフィン系素材等の接着剤としては塩素化ポリオレフィン又はその誘導体又はポリオレフィンを含有する種々な化合物又は組成物が使用されているが、現状では従来の塩素化ポリオレフィン又はその誘導体又はそれらの組成物によつては強い接着力を有する接着剤は未だ得られていない。

【0004】上記に鑑み、本発明者等はポリオレフィン系素材の接着剤類に関して鋭意研究を重ねた結果、遂に本発明に到達したもので、本発明は従来、接着剤類に使用されていた塩素化ポリプロピレン組成物、これは主として塩素化アイソタクチックポリプロピレン（C1-I PPと略称）を主成分とするものであるところ、本発明者等はC1-I PPよりも融点、ガラス転移点が低く、かつC1-I PPよりも溶剤に対する溶解性に優れ、か

つポリプロピレン系素材に対する接着力が著しく強いC1-SPPを見付け、本発明を完成するに至つたもので、本発明は新規なC1-SPP並びにC1-SPPを使用する接着剤類を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するために、SPPを本出願人の発明になる特公昭48-5796号の方法に従つて塩素化した新規なC1-SPPに関するものであり、かつその塩素含有量は5～50重量%、好ましくは10～25重量%である。塩素含有量が5重量%未満ではC1-SPPとしての特徴を発揮せず、また50重量%を超過すると接着力が低下するようになる。本発明に使用されるSPPは190℃で測定したメルトインデックスが2～20/10minであることが好ましい。本発明に使用されるC1-SPPの有機溶剤としてはトルエン、キシレン、ベンゼン、メシチレン等が使用される。

【0006】本発明の特徴を示す赤外吸収スペクトルのC1含有量10%の場合について測定した結果を〔図3〕に示した。比較のため〔図4〕にC1-I PP（C1含有量21.5%）を示した。〔図3〕においてC1-SPPの特徴的な波数のピークが1022, 961, 870, 819(cm^{-1})に存在するのに反してC1-I PPにおいてはC1-SPPに相当する波数は998, 842, 809, 770(cm^{-1})に存在し、明らかにC1-SPPと異なり、C1-SPPは新規物質であることが判る。比較のためC1-SPP（C1含有量20%）の赤外吸収スペクトルを〔図5〕に示した。〔図5〕の場合も〔図3〕と同様な赤外吸収スペクトルを示した。なお参考のためにSPPについての赤外吸収スペクトルは図示していないが1313, 1264, 1006, 868（特にPPの特徴を示す波数）、803(cm^{-1})である。

〔図3〕、〔図4〕の比較から明らかな如く、赤外線吸収特性におけるC1-SPPとC1-I PPとは異なっており、C1-SPPにおける961(cm^{-1})のピークがC1-I PPには確認できない。かつC1-SPPにおける1022, 870, 810(cm^{-1})のピークに相当するC1-I PPピークのピークの間には10～30(cm^{-1})の差があることが判る。〔図3〕、〔図4〕、〔図5〕における赤外線吸収スペクトル測定条件は何れも機種Nicolet社製20-DXB使用、分解能4(cm^{-1})、FT回数10回である。

【0007】

【図3】

【0008】

【図4】

【0009】

【図5】

【0010】従来からポリプロピレン系素材に対する接着剤類に使用されるのは主としてC1-I PP又はその誘

導体又はそれらの組成物である。しかしながらC1-I-PPは塩素含有量が高くなると有機溶剤に対する溶解性は向上するが接着力が低下する。また塩素含有量が低くなると接着力は向上するが有機溶剤に対する溶解性が低下する。そこでC1-I-PPでは接着力と作業性とを共に向上させる塩素含有量の領域として25~40%のものが使用されているが、その接着力は不充分である。更に接着力を向上させるためには塩素含有量を下げることが必要である。その場合それに伴って有機溶剤への溶解性が低下する欠点があるのは上記の通りである。

【0011】本発明は低塩素含有量領域でも有機溶剤に対する良好な溶解性を示し、かつ強力な接着力を発揮する新規な接着剤の開発に成功した。即ち本発明に使用されるC1-SPPの塩素含有量は5~50%、好ましくは10~25%であり、実用される温度、実用される濃度で完全な液状を保ち、特に塩素含有量が20%以下で、従来のC1-I-PPでは使用できなかったような低塩素含有量でも驚くべきことにはC1-SPPは有機溶剤に容易に溶解し、かつゲル化を生起せず有効に使用可能な特徴を有することを見付け本発明を完成するに至った。

【0012】本発明のC1-SPPの塩素含有量と粘度(固形分15%、トルエン溶液、温度25℃)との関係を従来のC1-I-PPと比較測定して、〔図1〕に示した。〔図1〕より明かなように、従来のC1-I-PPではトルエンに対して不溶性になる塩素含有量が20重量%以下である。これに反して例えば本発明のC1-SPPは8重量%においてもトルエンに対して良好な溶解性を示すことが判る。

【0013】

〔図1〕

【0014】〔図2〕はC1-SPPとC1-I-PPと

の130℃及び110℃におけるヒートシール性の強度と塩素含有量との関係を比較したもので、〔図2〕より塩素含有量が低い場合においてC1-SPPはC1-I-PPに比較して強力な接着力を有する。この場合、〔図1〕との比較結果より、C1-SPPは著しく有効な接着剤類を与えることが判る。

【0015】

〔図2〕

【0016】次に本発明を実施例で示すが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。〔表1〕、〔表2〕の測定項目の測定方法を下記に示す。

(イ) 粘度 (CP)

JIS. K5400により回転粘度計法によつた。

(ロ) トルエンへの溶解性

加温状態でC1-SPPの15%トルエン溶液を作成し、その後温度10℃で24時間放置した後、目視により判断した。

(ハ) 光沢

JIS. K5400により、鏡表面光沢度 ($\theta = 60$

度) により測定する。

(ニ) ヒートシール性強度 (g/cm)

C1-SPPの12%トルエン溶液をバーコーダー#32を使用して無処理ポリプロピレンフィルム(60 μ)に塗布し、乾燥後ヒートシールを行つた。

| | |
|-----------|----------------------|
| ヒートシール塗布量 | 14 g/m ² |
| ヒートシール温度 | 110℃及び130℃ |
| ヒートシール圧力 | 1 Kg/cm ² |
| ヒートシール時間 | 1 sec |
| 剥離方法 | T剥離 |
| 剥離速度 | 50 mm/min |

30 剥離速度

【0017】

〔表1〕

C1-SPP各種物性

| サンプル | | 塩素含有量 (wt%) | トルエンへの溶解性 | 粘 度 (p) | 光 沢 (%) |
|------|--------|----------------|-----------|------------|------------|
| 実施例 | C1-SPP | 10.1 | ○ | 16 | 84 |
| | | 19.2 | ○ | 5.2 | 88 |
| | | 30.0 | ○ | 4.2 | 90 |
| 比較例 | C1-IPP | 22.0 | × | 7.6 | 80 |
| | | 26.5 | ○ | 4.9 | 88 |
| | | 29.6 | ○ | 3.4 | 88 |
| | | 35.9 | ○ | 2.4 | 90 |

○：澄明液状 ×：ゲル化

【0018】

* * 【表2】

C1-SPPヒートシール強度測定結果

| サンプル | | 塩素含有量 (wt%) | ヒートシール強度 (g/cm) | |
|------|--------|----------------|-----------------|------|
| | | | 110℃ | 130℃ |
| 実施例 | C1-SPP | 10.1 | 249 | 277 |
| | | 19.2 | 203 | 213 |
| | | 30.0 | 80 | 128 |
| 比較例 | C1-IPP | 22.0 | 47 | 74 |
| | | 26.5 | 105 | 142 |
| | | 29.6 | 110 | 115 |
| | | 35.9 | 61 | 83 |

【0019】

【実施例1】SPP（三井東圧化学株式会社製 M1：2.3g/10min）33.7g をテトラクロルエチレン640.0gに加え、加熱攪拌しながら110℃で1hrで完全溶解した。この状態で塩素ガスを0.20 (g/h·g - Resin) の速度で吹き込む。この場合紫外線照射下での塩素化反応又は遮光下で触媒を使用して塩素化反応を行ってもよい。所定の塩素含有量に達した後、窒素ガスを吹き込み、未反応の塩素含有ガス及び塩化水素を除去する。この反応液にア

セトンを加え、沈殿を生じさせ、この沈殿物をアセトンで数回洗浄してC1-SPPを得た。得られたC1-SPPをトルエンへの溶解性、粘度の測定及びポリプロピレン板（三井東圧化学株式会社製 三井ノーブレンSBE-3を射出成形したもの）上にバーコーター#32を使用して塗布し、光沢度を測定した。結果を【表1】に纏めた。【表1】から明らかなように、低塩素含有C1-SPPでさえもトルエンに対して良好な溶解性を示し、その塗膜の光沢についても良好な結果が得られた。

更に各種C1-SPPのトルエン溶液を無処理PPフィルム上に塗布し、前記(=)の条件に従ってヒートシール性強度の測定を行つた。その結果を〔表2〕及び〔図2〕に示した。〔表2〕及び〔図2〕から明らかなようにC1-SPPはC1-IPPに比較して優秀なヒートシール性強度を示し、特に塩素含有量の低いC1-SPPはヒートシール性強度がC1-IPPに比較して著しく大である。〔図3〕、〔図5〕はSPPのC1含有量がそれぞれ10%、20%の場合、〔図4〕に比較のためにIPPのC1含有量21.5%の場合の赤外線吸収スペクトルのチャートを示した。

【0020】

【発明の効果】本発明の効果を纏めると下記の通りである。

- (1) 本発明者等によつて始めて新規なC1-SPPが製造された。
- (2) 得られたC1-SPPは従来のC1-IPPに比較して融点、ガラス転移点及び溶剤に対する溶解性が大きく、かつ接着剤類に使用した場合接着力が大であつた。しかもC1-IPPでは不可能であつた低塩素化合物でさえも、本発明のC1-SPPは有機溶剤に対して優秀な溶解性を示し、かつその塗膜の光沢も優秀であつた。
- (3) 本発明のC1-SPPはポリオレフィンフィルム等*

*に対してC1-IPPと比較して強力なヒートシール性を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】C1-SPPとC1-IPPの塩素含有量と粘度との関係を示す図で、25℃における15%トルエン溶液を使用した。図中点線の領域はゲル化を起し使用不可能になる領域を示す。

【図2】C1-SPPとC1-IPPのヒートシール性強度と塩素含有量との関係を示す。

10 【図3】C1-SPP（塩素含有量10.0%）の赤外吸収スペクシル。

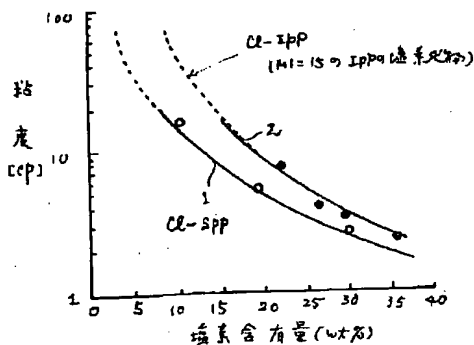
【図4】C1-IPP（塩素含有量21.5%）の赤外吸収スペクシル。

【図5】C1-SPP（塩素含有量20%）の赤外吸収スペクシル。

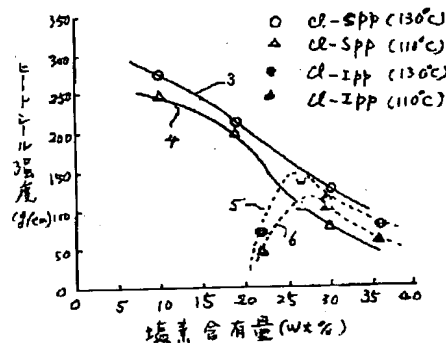
【符号の説明】

1. 図1におけるC1-SPPの曲線
2. 図1におけるC1-IPP（M1=15の塩素化合物）の曲線
3. 図2におけるC1-SPPの130℃の場合
4. 図2におけるC1-SPPの110℃の場合
5. 図2におけるC1-IPPの130℃の場合
6. 図2におけるC1-IPPの110℃の場合

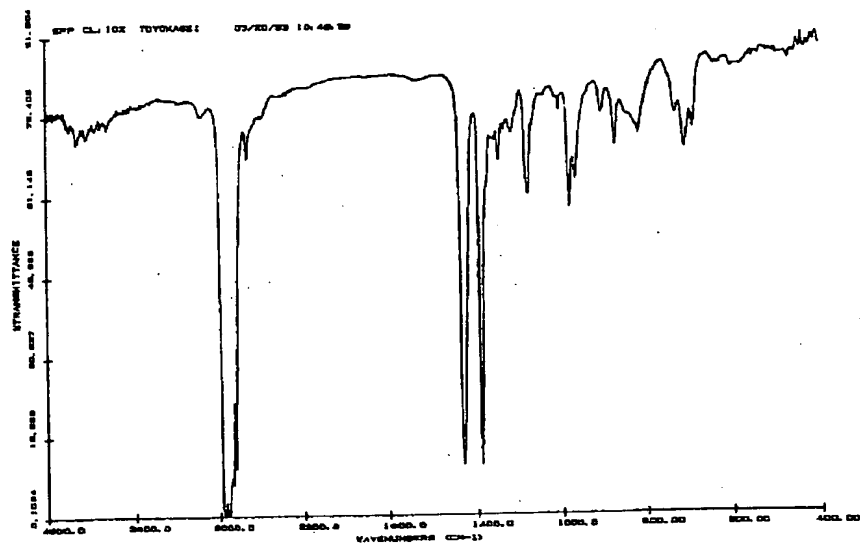
【図1】



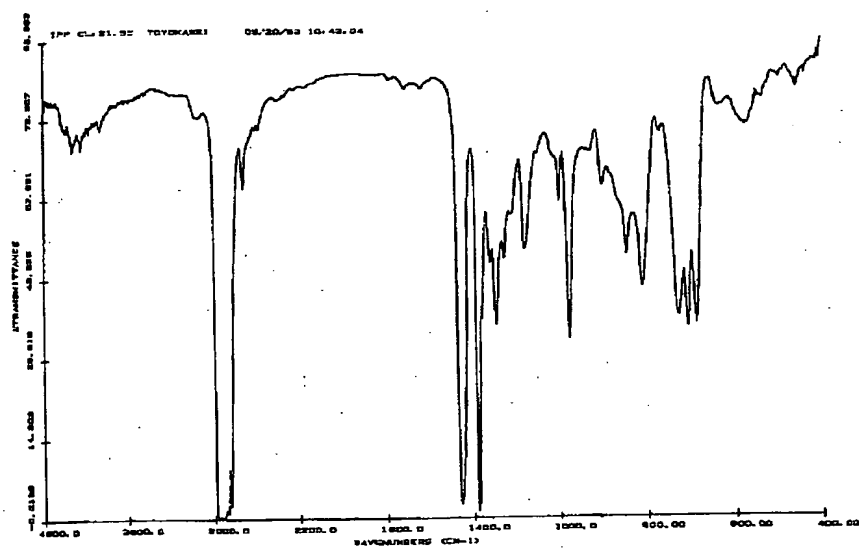
【図2】



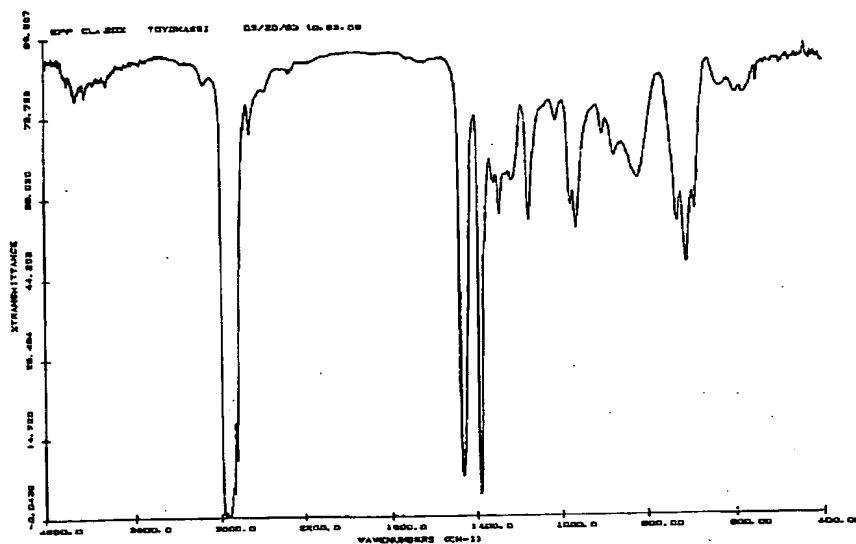
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成5年9月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するために、SPPを本出願人の発明になる特公昭48-5795号の方法に従って塩素化した新規なC1-SPPに関するものであり、かつその塩素含有量は5～50重量%、好ましくは10～25重量%である。塩素含有量が5重量%未満ではC1-SPPとしての特徴を発揮せず、また50重量%を超過すると接着力が低下するようになる。本発明に使用されるSPPは190℃で測定したメルトインデックスが2～20g/10minであることが好ましい。本発明に使用されるC1-SPPの有機溶剤としてはトルエン、キシレン、ベンゼン、メシチレン等が使用される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【実施例】次に本発明を実施例で示すが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。【表1】、【表2】

の測定項目の測定方法を下記に示す。

(イ) 粘度 (___P)

JIS. K5400により回転粘度計法によつた。

(ロ) トルエンへの溶解性

加温状態でC1-SPPの15%トルエン溶液を作成し、その後温度10℃で24時間放置した後、目視により判断した。

(ハ) 光沢

JIS. K5400により、鏡表面光沢度(θ=60度)により測定する。

(ニ) ヒートシール性強度(g/cm)

C1-SPPの12%トルエン溶液をバーコーダー#32を使用して無処理ポリプロピレンフィルム(60μ)に塗布し、乾燥後ヒートシールを行つた。

| | |
|-----------|----------------------|
| ヒートシール塗布量 | 14 g/m ² |
| ヒートシール温度 | 110℃及び130℃ |
| ヒートシール圧力 | 1 Kg/cm ² |
| ヒートシール時間 | 1 sec |
| 剥離方法 | T剥離 |
| 剥離速度 | 50 mm/min |

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【表1】

C1-SPP各種物性

| サ ン プ ル | | 塩素含有量 (wt%) | トルエンへ の溶解性 | 粘 度 (p) | 光 沢 (%) |
|-------------|--------|----------------|---------------|------------|------------|
| 実 施 例 | C1-SPP | 10.1 | ○ | 16 | 84 |
| | | 19.2 | ○ | 5.2 | 88 |
| | | 30.0 | ○ | 4.2 | 90 |
| 比 較 例 | C1-IPP | 21.5 | × | 7.6 | 80 |
| | | 26.5 | ○ | 4.9 | 88 |
| | | 29.6 | ○ | 3.4 | 88 |
| | | 35.9 | ○ | 2.4 | 90 |

○：澄明液状
 【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0018

×：ゲル化

*【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0018】
 【表2】

*
 C1-SPPヒートシール強度測定結果

| サ ン プ ル | | 塩素含有量 (wt%) | ヒートシール強度 (g/cm) | |
|-------------|--------|----------------|-----------------|------|
| | | | 110℃ | 130℃ |
| 実 施 例 | C1-SPP | 10.1 | 249 | 277 |
| | | 19.2 | 203 | 213 |
| | | 30.0 | 80 | 128 |
| 比 較 例 | C1-IPP | 21.5 | 47 | 74 |
| | | 26.5 | 105 | 142 |
| | | 29.6 | 110 | 115 |
| | | 35.9 | 61 | 83 |

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【実施例1】SPP（三井東圧化学株式会社製 M1：2.3g/10min）33.7gをテトラクロロエチレン640.0gに加え、加熱攪拌しながら110℃で1hrで完全溶解した。この状態で塩素ガスを0.20（g/h・g-Resin）の速度で吹き込む。この場合紫外線照射下での塩素化反応又は遮光下で触媒を使用して塩素化反応を行つてもよい。所定の塩素含有量に達した後、窒素ガスを吹き込み、未反応の塩素含有ガス及び塩化水素を除去する。この反応液にアセトンを加え、沈殿を生じさせ、この沈殿物をアセトンで数回洗浄してC1-SPPを得た。得られたC1-SPPをトルエンへの溶解性、粘度の測定及びポリプロピレン板（三井東圧化学株式会社製 三井ノーブレンSBE-3を射出成形したもの）上にバーコーター#32を使用して塗布し、光沢度を測定した。結果を【表1】に纏めた。【表1】から明らかなように、低塩素含有C1-SPPでさえもトルエンに対して良好な溶解性を示し、その塗膜の光沢についても良好な結果が得られた。更に各種C1-SPPのトルエン溶液を無処理PPフィルム上に塗布し、前記（二）の条件に従つてヒートシール性強度の測定を行つた。その結果を【表2】及び【図2】に示した。【表2】及び【図2】から明らかなようにC1-SPPはC1-IPPに比較して優秀なヒートシール性強度を示し、特に塩素含有量の低いC1-SPPはヒートシール性強度がC1-IPPに比較して著しく大であ *

*る。【図3】、【図5】はSPPのC1含有量がそれぞれ10%、20%の場合、【図4】に比較のためにIPPのC1含有量21.5%の場合の赤外線吸収スペクトルのチャートを示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】C1-SPPとC1-IPPの塩素含有量と粘度との関係を示す図で、25℃における15%トルエン溶液を使用した。図中点線の領域はゲル化を起こし使用不可能になる領域を示す。

【図2】C1-SPPとC1-IPPのヒートシール性強度と塩素含有量との関係を示す。

【図3】C1-SPP（塩素含有量10.1%）の赤外線吸収スペクトル。

【図4】C1-IPP（塩素含有量21.5%）の赤外線吸収スペクトル。

【図5】C1-SPP（塩素含有量19.2%）の赤外線吸収スペクトル。

【符号の説明】

1. 図1におけるC1-SPPの曲線
2. 図1におけるC1-IPP（M1=15の塩素化物）の曲線
3. 図2におけるC1-SPPの131℃の場合
4. 図2におけるC1-SPPの110℃の場合
5. 図2におけるC1-IPPの130℃の場合
6. 図2におけるC1-IPPの110℃の場合

フロントページの続き

(72)発明者 織田 亮三

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋化成工業株式会社化成成品研究所内